

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-002940

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl.

C08L101/16

C08K 3/00

C08K 9/04

G03C 1/775

(21)Application number : 11-173499

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 21.06.1999

(72)Inventor : KOIDE MASASHI
KAWAMURA MASAYASU
SAWADA SEIJI

(54) RESIN COMPOSITION FOR COLORING USE AND MOLDED PRODUCT THEREOF AND PRODUCTION OF THE MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of giving molded products with good smoothness and masking tendency and high mechanical strength by including a metal oxide satisfying two requirements and a thermoplastic resin.

SOLUTION: This composition is obtained by including (A) a metal oxide at least with a bulk density of 0.4-1.0 g/cm³ and moisture content of 10-1,500 ppm (pref. titanium dioxide, ultramarine, yellow iron oxide or the like) and (B) a thermoplastic resin; wherein the component A is pref. a surface-treated metal oxide treated with a total of 0.01-10 pts.wt., based on 100 pts.wt. of the component A, of surface treatment agents, and it is preferable that the above metal oxide is surface-treated in at least two stages with surface treatment agents. Further, it is preferable that the surface treatment agents to be used are such that at least one of them is an organosilane compound, esp. a silane coupling agent, and in the case of the surface treatment in at least two stages, an amino group-contg. silane coupling agent is first used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-2940

(P2001-2940A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	2 H 0 2 3
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
	9/04		9/04
G 0 3 C 1/775		G 0 3 C 1/775	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-173499

(22) 出願日 平成11年6月21日 (1999.6.21)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 小出 昌史

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 川村 昌靖

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 沢田 誠司

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色用樹脂組成物及びその成形品並びに成形品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 隠蔽性、平滑性、強度に優れた着色用樹脂組成物及びその成形品を得ること。

【解決手段】 嵩密度が0.4～1.0 g/cm³ かつ含水量が10～1500 ppmである金属酸化物と、熱可塑性樹脂とを用いて着色用樹脂組成物を作成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも高密度が 0.4～1.0 g/cm³ かつ含水量が 10～1500 ppm の範囲である金属酸化物と、熱可塑性樹脂とを含有することを特徴とする着色用樹脂組成物。

【請求項 2】 金属酸化物が二酸化チタン、群青、黄色酸化鉄、弁柄、チタンイエロー、コバルトブルーからなる群から選ばれる 1 種以上の金属酸化物であることを特徴とする請求項 1 に記載の着色用樹脂組成物。

【請求項 3】 金属酸化物 100 重量部に表面処理剤を合計で 0.01～10 重量部を処理してなる表面処理金属酸化物 (a) であることを特徴とする請求項 1、2 に記載の着色用樹脂組成物。

【請求項 4】 表面処理金属酸化物 (a) が表面処理剤によって、2 段階以上の表面処理をされていることを特徴とする請求項 3 に記載の着色用樹脂組成物。

【請求項 5】 表面処理剤が、1 種類または 2 種類以上の有機物であることを特徴とする請求項 3、4 に記載の着色用樹脂組成物。

【請求項 6】 表面処理剤の 1 つが有機シラン化合物であることを特徴とする請求項 3 乃至 5 いずれか記載の着色用樹脂組成物。

【請求項 7】 表面処理剤の 1 つがアミノ基含有のシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 3 乃至 6 いずれか記載の着色用樹脂組成物。

【請求項 8】 表面処理金属酸化物 (a) の 1 段階目の表面処理がアミノ基含有のシランカップリング剤により処理されていることを特徴とする請求項 3 乃至 7 いずれか記載の着色用樹脂組成物。

【請求項 9】 表面処理金属酸化物 (a) の有機シラン化合物による表面処理において、0～40℃で有機シラン化合物の加水分解生成物を金属酸化物表面に固着させることを特徴とする請求項 3 乃至 8 いずれか記載の金属酸化物の表面処理方法。

【請求項 10】 表面処理金属酸化物 (a) の有機シラン化合物による表面処理において、金属酸化物表面に加水分解生成物を固着させた後、50～200℃の加熱処理を施すことを特徴とする請求項 3 乃至 9 いずれか記載の金属酸化物の表面処理方法。

【請求項 11】 表面処理金属酸化物 (a) を 1～70 重量%含有することを特徴とする請求項 1 乃至 10 いずれか記載の着色用樹脂組成物。

【請求項 12】 表面処理金属酸化物 (a) を 20～85 重量%含有することを特徴とする請求項 1 乃至 10 いずれか記載の着色用樹脂組成物。

【請求項 13】 請求項 1 乃至 12 いずれか記載の着色用樹脂組成物を用いてなる成形品。

【請求項 14】 請求項 1 乃至 12 いずれか記載の着色用樹脂組成物を 180～350℃で成形加工することを特徴とする成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属酸化物を含有する着色用樹脂組成物及び成形品並びに成形品の製造方法に関するものである。更に詳しくは、隠蔽性があり、平滑で強度に優れるフィルム、溶融押出ラミネート紙、特に写真用樹脂コーティング紙とそれらの製造方法に関する。

【0002】

10 【従来の技術】金属酸化物を用いた顔料は、プラスチックフィルムの分野すなわち包装用途、化粧板などの建築材料用途、農業用途、合成紙または離形材などに応用されるラミネート用途に使用されている。

【0003】金属酸化物は結晶水を有する他、その親水性故に多くの水分を吸着しているため、粒子凝集しやすく分散が不十分となり、十分な隠蔽性が得られない。そのため、金属酸化物顔料粒子の凝集を防止し分散性を向上するために、無機あるいは有機物質による種々の被覆処理が行われていた。

20 【0004】また、天然バルブを主成分とする紙基体を熱可塑性樹脂層で被覆した写真用樹脂コーティング紙については、例えば特公昭 55-12584 号公報に基紙が熱可塑性樹脂、好ましくはポリオレフィン樹脂で被覆された写真用樹脂コーティング紙についての技術が開示されている。また、米国特許第 3,501,298 号明細書に、基紙の両面がポリオレフィン樹脂で被覆された写真用樹脂コーティング紙の写真画像形成層を設ける側の樹脂層中に、鮮鋭度を付与するために二酸化チタンを含有させていることが開示されている。

30 【0005】写真用樹脂コーティング紙の写真画像形成層を設ける側の樹脂層中に含有させる二酸化チタンとしては、例えば特開昭 52-35625 号公報、特開昭 57-108849 号公報に記載もしくは例示されている、二酸化チタン表面が含水酸化アルミニウム、含水酸化珪素等の含水金属酸化物で被覆処理されているもの、特公昭 58-43734 号公報に記載もしくは例示されている、多価アルコールやその誘導体等の有機物質で被覆処理されたものが知られている。

【0006】

40 【発明が解決しようとする課題】近年の写真用支持体の分野では、低コスト化のために生産性の向上すなわち溶融押出ラミネートの高速加工性が強く求められている。ポリオレフィン系樹脂組成物を高速で溶融押出ラミネートするとフィルムの膜厚が薄くなり、従来の二酸化チタン含有量では所望の隠蔽性が得られなくなるという問題が発生した。係る問題に対してポリオレフィン系樹脂組成物中に多量の二酸化チタンを含有することで所望の隠蔽性を確保する方法が試みられたが、種々の問題が生じた。

50 【0007】すなわち、前記の被覆処理した二酸化チタ

ンを用いても、熱可塑性樹脂へのぬれや分散の調節が難しく、二酸化チタン高濃度含有熱可塑性樹脂組成物を製造しようとする、溶融押出加工機の先端に取り付けたスリットダイ（Tダイ：フィルム成形器）から流延した溶融フィルムに二酸化チタンの凝集ブツや気泡のような空隙が発生し、良好なフィルムが得られなかった。特に高温高速加工したものではこの現象が顕著であった。

【0008】殊に、写真用樹脂コーティング紙のような溶融押出ラミネートの分野では、温度250～350℃程度での加工を要求されるが、このような高温下では熱可塑性樹脂の溶融粘度は著しく低下し、加工性が低下するばかりかフィルムの強度が弱い上、平滑ではなく、実用に供することが出来ないという問題点を有していた。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、第1の発明は、少なくとも高密度が0.4～1.0g/cm³かつ含水量が10～1500ppmの範囲である金属酸化物と、熱可塑性樹脂とを含有することを特徴とする着色用樹脂組成物である。

【0010】第2の発明は、金属酸化物が二酸化チタン、群青、黄色酸化鉄、弁柄、チタンイエロー、コバルトブルーからなる群から選ばれる1種以上の金属酸化物であることを特徴とする第1の発明に記載の着色用樹脂組成物である。

【0011】第3の発明は、金属酸化物100重量部に表面処理剤を合計で0.01～10重量部を処理してなる表面処理金属酸化物（a）であることを特徴とする第1、2の発明いずれか記載の着色用樹脂組成物である。

【0012】第4の発明は、表面処理金属酸化物（a）が表面処理剤によって、2段階以上の表面処理をされていることを特徴とする第3の発明に記載の着色用樹脂組成物である。

【0013】第5の発明は、表面処理剤が、1種類または2種類以上の有機物であることを特徴とする第3、4の発明いずれか記載の着色用樹脂組成物である。

【0014】第6の発明は、表面処理剤の1つが有機シラン化合物であることを特徴とする第3乃至第5の発明いずれか記載の着色用樹脂組成物である。

【0015】第7の発明は、表面処理剤の1つがアミノ基含有のシランカップリング剤であることを特徴とする第3乃至第6の発明いずれか記載の着色用樹脂組成物である。

【0016】第8の発明は、表面処理金属酸化物（a）の1段階目の表面処理がアミノ基含有のシランカップリング剤により処理されていることを特徴とする第3乃至第7の発明いずれか記載の着色用樹脂組成物である。

【0017】第9の発明は、表面処理金属酸化物（a）の有機シラン化合物による表面処理において、0～40℃で有機シラン化合物の加水分解生成物を金属酸化物表

面に固着させることを特徴とする第3乃至第8の発明いずれか記載の金属酸化物の表面処理方法である。

【0018】第10の発明は、表面処理金属酸化物

（a）の有機シラン化合物による表面処理において、金属酸化物表面に加水分解生成物を固着させた後、50～200℃の加熱処理を施すことを特徴とする第3乃至第9の発明いずれか記載の金属酸化物の表面処理方法である。

【0019】第11の発明は、表面処理金属酸化物

（a）を1～70重量%含有することを特徴とする第1乃至第10の発明いずれか記載の着色用樹脂組成物である。

【0020】第12の発明は、表面処理金属酸化物

（a）を20～85重量%含有することを特徴とする第1乃至第10の発明いずれか記載の着色用樹脂組成物である。

【0021】第13の発明は、第1乃至第12の発明いずれか記載の着色用樹脂組成物を用いてなる成形品である。

【0022】第4の発明は、第1乃至第12の発明いずれか記載の着色用樹脂組成物を180～350℃で成形加工することを特徴とする成形品の製造方法である。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる金属酸化物の高密度は0.4～1.0g/cm³、より好ましくは0.5～0.8g/cm³である。0.4g/cm³未満であると分散不良が原因で成形品が脆弱化し、1.0g/cm³を越えると熱凝集が生じて成形品にブツが多くなり、好ましくない。

【0024】本発明に用いられる金属酸化物の含水量は10～1500ppm、より好ましくは300～1000ppmである。10ppm未満であると表面処理剤の処理が不十分となり、成形加工時におけるリップ汚染や成形品の吸湿による物性低下等が起こり、1500ppmを越えると成型品にブツの増加や発泡が生じ、好ましくない。

【0025】本発明に用いられる金属酸化物は、その高密度が0.4～1.0g/cm³かつ含水量が10～1500ppmであることを満たす。この二つの条件が満たされると平滑性及び隠蔽性の良好かつ強度に優れた成形品が得られる。

【0026】本発明に用いられる金属酸化物は、単一金属の酸化物である弁柄、二酸化チタン（以下、酸化チタンと呼ぶこともある。）、黑色酸化鉄等と、複合酸化物である群青、黄色酸化鉄、コバルトブルー、チタンイエロー等が挙げられるが、プラスチックフィルム用途の着色顔料としては二酸化チタン、群青、黄色酸化鉄、弁柄、チタンイエロー、コバルトブルーからなる群から選ばれる1種以上の金属酸化物を用いると、色彩、耐候性、隠蔽性等の面で優れている。

【0033】これら有機物の表面処理剤は１種類、または２種類以上の組み合わせで使用することができるが、用いられる表面処理剤の少なくともひとつが有機シラン化合物、特にシランカップリング剤であることが好ましい。

-4-

エチルトリメトキシシラン等のエポキシシランカップリング剤、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、β-メルカプトエチルトリエトキシシラン等のメルカプトシランカップリング剤、その他アルケニル基、又はイソシアネート基等を有するアルコキシシラン類、クロロシラン類、ポリアルコキシアルキルシロキサン類等を挙げることができるが、高隠蔽性の点でアミノシランカップリング剤が特に好ましい。

【0035】本発明の表面処理金属酸化物(a)の表面処理が2段階以上で処理される場合は、最初にアミノ基含有のシランカップリング剤で処理されることが特に好ましい。アミノシランカップリング剤のアミノ基は塩基性であるため、シランカップリング剤の加水分解及び/または縮合反応の促進作用として働くからである。次いで、他の有機物の表面処理剤で表面処理されてもよい。

【0036】また、アミノシランカップリング剤のアミノ基は有機カルボン酸化合物等でアセチル化する等封鎖して処理されていてもよい。その後、着色ペレット及びマスターバッチ製造の高温加工時に、アセチル基の脱離によりアミノ基が復活し、4級アンモニウム塩となることによって、光の屈折力を高め、隠蔽性を向上させる効果がある。

【0037】本発明で用いられる表面処理剤は、金属酸化物100重量部に対し合計で0.01~10重量部添加するのが好ましい。10重量部を越えると表面処理剤そのものの分解等によって、製造された成形品に発泡やブツ等が生じたり黄変したりして好ましくない。0.01重量部未満では金属酸化物表面への表面処理剤の量が充分でなく、成形品に膜割れ等を引き起こしたりフィルム中に空隙を生じたりして好ましくない。特に金属酸化物が二酸化チタンの場合は、二酸化チタン100重量部に対し0.1~5重量部添加すると成形品の状態が極めて良好となり、より好ましい。

【0038】本発明における金属酸化物の表面処理の方法は、有機シラン化合物、特にシランカップリング剤を、0~40℃の温度にて加水分解を施し、得られた加水分解生成物を金属酸化物表面に固着させることが好ましい。温度が0℃未満では充分な加水分解は行われず、また、40℃を超えると有機シラン、特にシランカップリングが自己縮合してしまい、充分な表面処理を施すことができないため好ましくない。

【0039】固着の方法は、空気や水蒸気を利用したジェットミル等で原液や加水分解溶液を装置に噴霧する乾式処理方式や、水または有機溶剤中で処理される湿式処理方式等のいずれの処理手段も利用でき、特に限定されるものではない。

【0040】更に、有機シラン化合物、特にシランカップリング剤で処理された表面処理金属酸化物(a)は、表面固着処理を確実にするため50~200℃の加熱処理を施されることが好ましい。50℃未満では十分な固

着処理が得られず、200℃以上を超えると金属酸化物の変色が起こりやすくなり、好ましくない。

【0041】本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体(ランダムまたはブロック共重合体を含む)等のポリオレフィン、ポリスチレン、ABS樹脂、AS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネイト、ポリアミド、ポリ芳香族エーテル、ポリ芳香族エステル類、ポリスルホン類等で各々必要があれば組み合わせて用いても良い。これらのうち特にポリオレフィンやポリエステルにおいて良好な特性を有する成形品が得られる。

【0042】本発明の着色用樹脂組成物は、金属酸化物と熱可塑性樹脂とを熔融混練して得られるが、このときの熔融混練温度は用いる金属酸化物及び熱可塑性樹脂の種類によって若干異なる。例えば金属酸化物が二酸化チタンで、熱可塑性樹脂がポリエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエステルの場合、二酸化チタンと上記樹脂を280℃以下で、特に好ましくは250℃以下で熔融混練し、ペレット状にするのが好ましい。280℃を越えて混練すると樹脂の熱劣化や熱分解等が生じ、製造された成形品に黄変や欠陥等が多発しやすい。

【0043】混練機としてはバンバリーミキサーのような回分式混練機、二軸混練機、混練機能を有する単軸押出機、ロータ型二軸混練機等が使用できるが、特に限定されるものではない。

【0044】本発明の着色用樹脂組成物は、顔料を高濃度に含有し、成形時に被着色樹脂(希釈用の未着色熱可塑性樹脂)で希釈して成形に供されるペレット状の着色用樹脂組成物(以下マスターバッチ、MBという)であっても良いし、或いはまた、顔料濃度が比較的小さく、被着色樹脂で希釈せずにそのまま成形に供されるペレット状の着色用樹脂組成物(以下着色ペレットという)であっても良い。

【0045】MBと着色ペレットとを比較すると、これらを得る加工工程に大差はない。しかし、MBの方が顔料を高濃度に含有する分、着色ペレットよりややコスト高である。しかしながらMBの場合は、MBを安価な被着色樹脂で希釈して成形品を得ることができるため、着色ペレットから製造した成形品よりもMBから製造した成形品の方が安価であり、好ましい。

【0046】本発明の着色ペレットは、金属酸化物100重量部に対し、表面処理剤0.01~10重量部で処理した金属酸化物(a)を1~70重量%含有するのが望ましい。金属酸化物濃度が1重量%未満では隠蔽性、色彩等の充分な物性が得られず、70重量%を越えると、成形品の成形時に金属酸化物凝集によるブツ等の欠陥が生じ易く好ましくない。

【0047】特に金属酸化物が二酸化チタンである場合、着色ペレットまたは成形品は、二酸化チタン100

重量部に対し表面処理剤 0.1～5 重量部で処理した二酸化チタンを 10～60 重量%含有することが好ましい。二酸化チタン濃度が 10 重量%未満では隠蔽性、白色度等の充分な光学特性が得られ難く好ましくない。60 重量%を越えると、成形品製造時にチタン凝集によるブツ等の欠陥が生じ易く好ましくない。

【0048】また、本発明の MB は、金属酸化物 100 重量部に対し、表面処理剤 0.01～10 重量部で処理した金属酸化物 (a) を 20～85 重量%含有することが望ましい。金属酸化物濃度が 20 重量%未満では希釈したときに充分な色彩が得られ難く好ましくない。85 重量%を越えると成形品の製造工程で金属酸化物を均一分散し難く好ましくない。

【0049】特に金属酸化物が二酸化チタンである場合、MB は、二酸化チタン 100 重量部に対し表面処理剤 0.1～5 重量部で処理した二酸化チタンを 30～80 重量%含有することが好ましい。二酸化チタン濃度が 30 重量%未満では希釈したときに充分な光学特性が得られ難く好ましくない。80 重量%を越えると成形品の製造工程で二酸化チタンを均一分散し難く好ましくない。

【0050】また、本発明の着色ペレット及び MB には、上記成分以外に効果を阻害しない範囲で、他の任意の顔料、酸化防止剤、分散剤、紫外線吸収剤、界面活性剤等公知の添加剤を必要に応じて添加することができる。酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などが挙げられる。また、分散剤として、金属石鹸すなわち高級脂肪酸の金属塩を用いることができ、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ラウリル酸カルシウム、ラウリル酸亜鉛、ラウリル酸マグネシウム等が挙げられる。金属石鹸の添加量は、金属酸化物 100 重量部に対して 1～8 重量部が望ましい。

【0051】本発明の成形品は、着色ペレットをそのまま成形して製造、または MB を被着色樹脂（希釈用の未着色熱可塑性樹脂）で希釈して成形、製造するものである。MB 製造に用いられる樹脂は、被着色樹脂と相溶性の良い樹脂を用いることが好ましく、被着色樹脂と同一のものがより好ましい。

【0052】尚、本発明の着色用樹脂組成物を用いてプレート、フィルム、溶融押出ラミネート紙、特に写真用樹脂コーティング紙等のプラスチック成形品が製造される。

【0053】本発明の成形品の製造方法において、着色用樹脂組成物として着色ペレットを用いる場合、該着色ペレットを溶融し、180～350℃、好ましくは 210～340℃で射出成形、押出成形、ブロー成形等されることが好ましい。この温度範囲にあれば加工性に優れた成形品が得られる。

【0054】更に本発明の成形品の製造方法において、成形品がフィルムであり、金属酸化物が二酸化チタンである着色ペレットを用いる場合、該着色ペレットを溶融後、スリットダイから溶融押出してフィルム化する、押出成形の一種の T ダイ法によって製造される。その際の溶融押出温度は 200～350℃、好ましくは 220～340℃である。この温度範囲にあれば高白色薄膜の良好なフィルムが得られる。

【0055】本発明の成形品の製造方法において、着色用樹脂組成物として MB を用いる場合、MB と被着色樹脂（希釈用の未着色熱可塑性樹脂）とを溶融混練後、180～350℃、好ましくは 210～340℃で射出成形、押出成形、ブロー成形されることが好ましい。この温度範囲にあれば加工性に優れた成形品が得られる。希釈用の熱可塑性樹脂としては MB の製造に用いたものと相溶性の良い熱可塑性樹脂を用いることが好ましく、同一の樹脂がより好ましい。

【0056】更に本発明の成形品の製造方法において、成形品がフィルムであり、金属酸化物が二酸化チタンである MB を用いる場合、MB と被着色樹脂（希釈用の未着色熱可塑性樹脂）とを溶融混練後、T ダイフィルム成形機によって製造される。その際の溶融押出温度は 200～350℃、好ましくは 220～340℃である。この温度範囲にあれば高白色薄膜の良好なフィルムが得られる。

【0057】本発明の着色用樹脂組成物を用いて作成したフィルムの厚さは、5～200 μm、好ましくは 5～50 μm、更に好ましくは 5～30 μm が望ましい。5 μm 未満であるとフィルムの強度が弱く、隠蔽性や表面の平滑性が損なわれ、好ましくない。200 μm を超えるとフィルムとしての柔軟性が失われ、また、重量が増加して取り扱いが不便となるので好ましくない。

【0058】本発明の成形品の製造方法において、成形品が溶融押出ラミネート紙や写真用樹脂コーティング紙である場合、次のように製造することが望ましい。即ち、上記のフィルムの製造と同様に着色ペレットを用いても良いし、MB を用いても良い。これらをフィルムの製造と同様に溶融し、スリットダイから紙基材上に溶融物をフィルム状に押し出し、紙基材を被覆する（係る方法を溶融押出ラミネート法ともいう）。溶融押出に好適な温度は上記のフィルムの製造と同様である。紙基材上に形成されるフィルムの厚さは 5～200 μm、好ましくは 5～50 μm、更に好ましくは 5～30 μm が望ましい。特に本発明においては金属酸化物として二酸化チタンを用いる場合、得られた溶融押出ラミネート紙を写真用樹脂コーティング紙という。

【0059】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳しく説明するが、これらによって本発明が限定されるものではない。

(実施例 1) アナターゼ型二酸化チタン 100 重量部に対し、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン 1 重量部を表面処理させ、表面処理二酸化チタン (嵩密度 0.559 g/cm³、含水量 560 ppm) を得た。この表面処理二酸化チタン 60 重量部を低密度ポリエチレン

(比重 0.923、メルトフローレート (以下、MFR という) 7.8 g/10 min.) 37.5 重量部およびステアリン酸亜鉛 2.5 重量部と混合し、混練機能を有する二軸押出機を用いて 180℃ で混練、押し出して冷却後、ペレット化して MB を得た。更に、得られた MB と前記低密度ポリエチレンとを二酸化チタン濃度 30 重量% になるように配合し、T ダイフィルム成形器 (東洋精機製) を用いて、成形温度 320℃、回転数 60 rpm で溶融押出し、膜厚 30 μm のフィルムを得た。

【0060】また、同様に T ダイフィルム成形器 (東洋精機製) を用いて、成形温度 340℃、回転数 60 rpm で、膜厚 30 μm のフィルム状の溶融混合物を紙上に溶融ラミネートし、写真用樹脂コーティング紙を作成した。得られた写真用樹脂コーティング紙上のコーティング面 (フィルム表面) にはピンホール等の欠陥はなかった。これらの成形物の評価試験を以下に示すように行い、得られた結果を表 1 に示した。

【0061】[金属酸化物の嵩密度] 本発明における嵩密度は、より具体的には静嵩密度を意味し、温度 23℃、相対湿度 65% の恒温恒湿度下に 24 時間放置して平衡状態にした後、その試料を川北式嵩密度測定装置の振動した 1mm 目開きフルイ部に通過させ、20 ml の測定容器いっぱい捕集し、余分な試料をヘラにて静かに取り除き、重量を測定する。その後、以下の算出式にて嵩密度とした。

嵩密度 (g/cm³) = 重量 ÷ 容積

【0062】[金属酸化物の含水量] 本発明に用いられる金属酸化物の含水量の値は、温度 23℃、相対湿度 65% の恒温恒湿度下に 24 時間放置して平衡状態にした後、その試料をカルフィッシャー水分測定装置及び水分気化装置を用いて、100℃ のカルフィッシャー水分を測定することにより求めた。

【0063】[フィルムの断面及び強度評価] フィルムの断面観察及びフィルム引っ張り試験による強度の評価を行った。

◎: フィルム空隙が極めて小さく、フィルム強度は充分である。

○: フィルム空隙が小さく、フィルム強度は実用上問題なし。

△: フィルム空隙がやや大きく、フィルム強度に劣り、加工性問題あり。

×: フィルム空隙が大きく、フィルムが脆い。

【0064】[フィルム、溶融押出ラミネート紙又は写真用樹脂コーティング紙の状態評価] 膜割れ、ブツ及び平滑性の有無等を目視観察した。

A: 非常に良好である。

B: 実用上は問題なし。

C: 膜割れ、ブツおよび平滑性のいずれかに問題あり。

D: 悪い。

【0065】(実施例 2) 二酸化チタン 100 重量部に対し、まず 1 段階目として N- (β-アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリエトキシシラン 0.5 重量部、2 段階目としてヘキシルトリメトキシシラン 0.5 重量部で段階的に表面処理させた表面処理二酸化チタン (嵩密度 0.704 g/cm³、含水量 380 ppm) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてフィルム及び写真用樹脂コーティング紙を作成し、同様に評価した結果を表 1 に示した。

【0066】(実施例 3) 二酸化チタン 100 重量部に対し、予め酢酸でアセチル化を施された γ-アミノプロピルトリメトキシシラン 0.5 重量部を表面処理させた表面処理二酸化チタン (嵩密度 0.681 g/cm³、含水量 420 ppm) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてフィルム及び写真用樹脂コーティング紙を作成し、同様に評価した結果を表 1 に示した。

【0067】(比較例 1) 表面処理をしていない二酸化チタン (嵩密度 0.375 g/cm³、含水量 3760 ppm) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてフィルム及び写真用樹脂コーティング紙を作成し、同様に評価した結果を表 1 に示した。

【0068】(比較例 2) 表面処理をしていない二酸化チタン (嵩密度 0.328 g/cm³、含水量 680 ppm) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてフィルム及び写真用樹脂コーティング紙を作成し、同様に評価した結果を表 1 に示した。

【0069】(比較例 3) 二酸化チタン 100 重量部に対しジメチルポリシロキサン 0.5 重量部を表面処理させ、表面処理二酸化チタン (嵩密度 0.568 g/cm³、含水量 1780 ppm) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてフィルム及び写真用樹脂コーティング紙を作成し、同様に評価した結果を表 1 に示した。

【0070】(比較例 4) アモルファス型三酸化チタン 100 重量部に対しトリメタノールプロパン 0.5 重量部を表面処理させ、表面処理二酸化チタン (嵩密度 0.328 g/cm³、含水量 2820 ppm) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてフィルム及び写真用樹脂コーティング紙を作成し、同様に評価した結果を表 1 に示した。

【0071】(実施例 4) ルチル型二酸化チタン 100 重量部に対し、予め γ-アミノプロピルトリエトキシシラン 0.4 重量部、更に γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0.6 重量部で段階的に表面処理された表面処理二酸化チタン (嵩密度 0.794 g/cm³、含水量 630 ppm) を得た。この表面処理二酸化チタン 50 重量部をポリエチレンテレフタレート (軟

化温度 225℃、Tg 77℃) 50 重量部と混合し、混練機能を有する二軸押出機を用いて 260℃で混練押出して冷却後、ペレット化して MB を得た。更に、この MB と前記ポリエチレンテレフタレートとを二酸化チタン濃度が 10 重量%になるように配合し、Tダイフィルム成形器 (東洋精機製) を用いて、成形温度 270℃、回転数 60 rpm で溶融押出し、膜厚 30 μm のフィルムを得た。

【0072】このフィルムを二軸延伸 (延伸倍率 2 倍) しても膜割れ筋や破断などの問題は起きず、十分な強度であることが確認された。また、Tダイフィルム成形器 (東洋精機製) を用いて、成形温度 270℃、回転数 60 rpm で、膜厚 30 μm のフィルム状の溶融混合物を紙上に溶融ラミネートし、写真用樹脂コーティング紙を作成した。これらの成形品を実施例 1 と同様に評価し、結果を表 1 に示した。

【0073】(比較例 4) ルチル型二酸化チタン 100 重量部に対しトリメチロールプロパン 1 重量部で表面処理された表面処理ルチル型二酸化チタン (嵩密度 0.351 g/cm³、含水量 2490 ppm) を用いた以外は実施例 4 と同様にしてフィルム及び写真用樹脂コーティング紙を得、同様の評価試験を行い、結果を表 1 に示した。該組成物のフィルムは凝集ブツが多く、実用上問題のあるレベルであった。

【0074】(実施例 5) チタンイエロー (比重 4.4~4.7) 100 重量部に対し、1 段階目として N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン 0.5 重量部、2 段階目としてジメチルジメトキシシラン 1.5 重量部を段階的に表面処理させ、表面処理チタンイエロー (嵩密度 0.759 g/cm³、含水量 470 ppm) を得た。この表面処理チタンイエロー 60 重量部をポリプロピレン (比重 0.915、MFR 7.0 g/10 min.) 37.5 重量部及び低分子量ポリエチレンワックス 2.5 重量部と混合し、混練機能を有する二軸押出機を用いて 200℃で混練し、押し出して冷却後、ペレット化して MB を得た。更に、この MB と上記ポリプロピレンとをチタンイエロー濃度が 20 重量%になるように配合し、Tダイフィルム成形器 (東洋精機製) を用いて、成形温度 250℃、回転数 60 rpm で溶融押出して、膜厚 60 μm のフィルムを得た。このフィルムには発泡等が観察されず良好

であった。

【0075】また、Tダイフィルム成形器 (東洋精機製) を用いて、成形温度 250℃、回転数 60 rpm で、膜厚 30 μm のフィルム状の溶融混合物を紙上に溶融ラミネートし、溶融押出ラミネート紙を作成した。得られた溶融押出ラミネート紙上のコーティング面 (フィルム表面) にはピンホール等の欠陥はなかった。これらの成形品を実施例 1 と同様の評価試験を行い、その結果を表 1 に示した。

10 【0076】(実施例 6) 実施例 5 のチタンイエローの代わりに、チタンイエローと同様に表面処理した黄色酸化鉄 (嵩密度 0.713 g/cm³、含水量 530 ppm) を用いた以外は実施例 5 と同様にしてフィルム及び溶融押出ラミネート紙を得た。これらはブツも少なく、非常に良好な状態であった。実施例 1 と同様の評価試験を行い、結果を表 1 に示した。

20 【0077】(実施例 7) 実施例 5 のチタンイエローの代わりに、チタンイエローと同様に表面処理した群青 (嵩密度 0.639 g/cm³、含水量 430 ppm) を用いた以外は実施例 5 と同様にしてフィルム及び溶融押出ラミネート紙を得た。これらはブツも少なく、非常に良好な状態であった。実施例 1 と同様の評価試験を行い、結果を表 1 に示した。

30 【0078】(実施例 8) 実施例 5 のチタンイエローの代わりに、チタンイエローと同様に表面処理したコバルトブルー (嵩密度 0.558 g/cm³、含水量 610 ppm) を用いた以外は実施例 5 と同様にしてフィルム及び溶融押出ラミネート紙を得た。これらはブツも少なく、非常に良好な状態であった。実施例 1 と同様の評価試験を行い、結果を表 1 に示した。

【0079】(比較例 5) チタンイエロー 100 重量部に対し、トリメチロールプロパン 0.5 重量部を表面処理させた表面処理チタンイエロー (嵩密度 0.338 g/cm³、含水量 2170 ppm) を用いた以外は実施例 5 と同様にしてフィルム及び溶融押出ラミネート紙を得たところ、どちらの成形物も表面にブツが多く、実用上問題のあるレベルであった。実施例 1 と同様に評価試験を行い、結果を表 1 に示した。

【0080】

40 【表 1】

15
表 1

16

	フィルム			溶融押出ラミネート紙	写真用樹脂コーティング紙
	断面	強度	状態	状態	状態
実施例 1	○	◎	A	—	A
実施例 2	◎	○	A	—	A
実施例 3	◎	◎	A	—	A
比較例 1	×	×	D	—	D
比較例 2	×	×	B	—	B
比較例 3	×	△	B	—	B
比較例 4	×	×	C	—	C
実施例 4	◎	◎	A	—	A
比較例 5	×	○	C	—	C
実施例 5	◎	◎	A	A	—
実施例 6	◎	◎	A	A	—
実施例 7	○	◎	B	B	—
実施例 8	◎	◎	A	A	—
比較例 6	×	×	D	D	—

【0081】

【発明の効果】本発明により、膜厚が薄くても隠蔽性等に優れ、平滑で強度に優れた成形品が得られ、特にフィ

ルム、溶融押出ラミネート紙、なかでも優れた写真用樹脂コーティング紙の提供が出来るようになった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H023 FA05 FA06

4J002 AA011 BB001 BB031 BB121

BB151 BC031 BC061 BD031

BN151 BP021 CB001 CF001

CG001 CH061 CL001 CN031

DE096 DE116 DE136 DJ006

FB086 FB096 FB166 FB266

FD096 GA00 GG02 GH00

GL00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.